

PREPARATION OF BLEND OF NON-COMPATIBLE HYDROCARBON POLYMER

Patent number: JP63132964
Publication date: 1988-06-04
Inventor: FURETSUDO HAAPOSU ANKAA
Applicant: UNION CARBIDE CORP
Classification:
- **international:** C08F255/00; C08K3/00; C08L23/02; C08F255/00;
C08K3/00; C08L23/00; (IPC1-7): C08K9/06; C08L51/06;
C08L101/00
- **europaean:** C08F255/00; C08K3/00P5; C08L23/02
Application number: JP19870242856 19870929
Priority number(s): US19860913517 19860930

Also published as:

EP0262649 (A2)
US4873116 (A1)
MX168851 (A)
EP0262649 (A3)
EP0262649 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for JP63132964

Abstract of corresponding document: **EP0262649**

A method of preparing mixtures of incompatible hydrocarbon polymers using a novel compatibilizing system. The compatibilizing system comprises a mineral filler and certain reinforcement additives. Flame retardant compositions and articles fabricated from such compositions also are disclosed.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-132964

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月4日

C 08 L 101/00
C 08 K 9/06CAM
KCQ
LLDA-6845-4J
6681-4J

審査請求 未請求 発明の数 4 (全34頁)

// C 08 L 51/06

⑮ 発明の名称 不相溶性炭化水素ポリマーの混合物を調製する方法

⑯ 特 願 昭62-242856

⑰ 出 願 昭62(1987)9月29日

優先権主張 ⑱ 1986年9月30日 ⑲ 米国(US) ⑳ 913517

㉑ 発 明 者 フレッド・ハーボス・ アメリカ合衆国ニュージャージー州07060ウオレン・ハン
アンカー タートレイル 3㉒ 出 願 人 ユニオン・カーバイ アメリカ合衆国コネチカット州06817ダンバリー・オール
ド・コーポレーション ドリツジバリーロード 39

㉓ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉

明 細 書

1、発明の名称

不相溶性炭化水素ポリマーの混合物を調
製する方法

2、特許請求の範囲

1、遊離基開始剤の実質的に不存在下に不相溶性熱可塑性炭化水素ポリマーの混合物を調製する方法であって、(I) 第1熱可塑性炭化水素ポリマーおよび(II) 前記第1炭化水素ポリマーと不相溶性である第2熱可塑性炭化水素ポリマー、および(III) 相溶化混合物を混合することを含んでなり、前記相溶化混合物は、

a) 鉱物充填剤、および

b) (I)、(II) および(III) の重量に基づいて約0.1~0.5重量%の強化添加剤、
からなり、前記強化添加剤は、

(i) 2種類の界面剤からなる混合物、ここで

(A) 前記界面剤は互いに共重合することができ、

(B) 少なくとも一方の界面剤は前記ポリ

マーに機械化学的にグラフトすることのできる、少なくとも1つの反応性オレフィン系二重結合を含有し、

(C) 一方の界面剤は充填剤の表面の上により高度に吸着性であることができ、他方の界面剤は充填剤添加したポリマー中により高度に可溶性であることができ、そして

(D) 前記界面剤は、式

$$S = 50(Q_A + Q_S - 0.2)(1 - 10R^*f)(0.5 - \Delta^2)$$

式中、

Q_A および Q_S は、それぞれ、吸着性界面剤および可溶性界面剤における最も反応性のオレフィン系二重結合のアルフレイブライズ共鳴パラメーターであり、

R^*f は、中性シリカゲルの薄層クロマトグラフィーにより溶離剤としてキシレンを使用しかつ標準としてフマル酸ジ-n-ブチルを使用して測定した、吸着性界面剤の相対遊離比であり、そして

Δ は、可溶性界面剤のヒルデブランド溶解度パラメーターと主要なポリマー成分のそれとの間の差である、

によって定義される、0より大きい相乗指数、 S 、を有する、および

(ii) 少なくとも2つの反応性オレフィン系二重結合を有する強化促進剤、前記促進剤は、式 $P = n(n-1)Q(e+2)(1-2R^*f) - 2.5$ 式中、

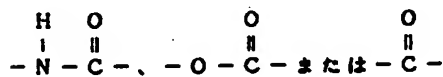
n は促進剤中のオレフィン系二重結合の数であり、そして少なくとも2の値を有し、

Q および e は、化合物中のオレフィン系二重結合の少なくとも1つの、それぞれ、アルフレイブライス共鳴および極性のパラメーターであり、

Q は0より大きく、

e は0より大きく、そして

R^*f は0.5より小さい値を有し、そして中性シリカゲルの薄層クロマトグラフィーにより



であり、 n は0または1の値を有し、そして n は少なくとも2の値を有する、

を有する特許請求の範囲第2項記載の方法。

5、強化促進剤は、それぞれ、 n が1または0であるとき、 R' または X の基を有し、前記基はオレフィン系結合と連結しかつ電子を取り上げる性質をもつ二重結合または三重結合を含有する特許請求の範囲第4項記載の方法。

6、強化促進剤はアクリル酸またはマレイン酸と脂肪族、芳香族または複素環族のポリオールとの縮合生成物；または脂肪族、芳香族または複素環族のポリアミンのアクリルアミド、マレイミドまたはマレアミン酸である特許請求の範囲第2項記載の方法。

7、強化促進剤化合物は、イミド、マレエート、アクリレート、またはアクリロイルの複素環族化合物である特許請求の範囲第6項記載の方法。

8、強化促進剤は、1, 3, 5-トリアクリロ

溶媒剤としてキシレンを使用しかつ標準としてフマル酸ジ- n -ブチルを使用して測定した促進剤の相対濃れ比である、

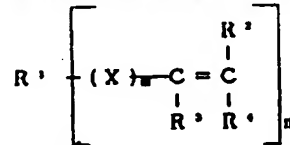
によって特徴づけられる、

から成る群より選択されることを特徴とする前記方法。

2、選択する強化添加剤は強化促進剤である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3、選択する強化添加剤は界面剤の混合物である特許請求の範囲第1項記載の方法。

4、強化促進剤は、構造式



式中、 R' はオレフィン系またはアセチレン系不飽和を含まない、 n の原子価を有する有機基であり、 R^* および R^* および R^* は水素、カルボキシあるいはオレフィン系またはアセチレン系の不飽和を含まない1価の有機基であり、

X は

イルヘキサヒドロ- α -トリアジン、ノラミントリアクリレート、またはメチレン-アニリンオリゴマーのマレアミン酸誘導体である特許請求の範囲第7項記載の方法。

9、可溶性界面剤はトリメチロールプロパントリアクリレートであり、そして吸着性界面剤はガンマ-トリメチルオキシプロピルメトキシシランヒドロリゼートまたは1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ- α -トリアジンである特許請求の範囲第3項記載の方法。

10、組成物中の充填剤およびポリマーの合計重量に基づいて、充填剤は約10-90重量%の量で存在し、そして第1および第2のポリマーの量は約10-90重量%である特許請求の範囲第1項記載の方法。

11、第1ポリマー対第2ポリマーの重量比は1:20-20:1の範囲である特許請求の範囲第1項記載の方法。

12、第1ポリマー対第2ポリマーの重量比は1:10-10:1の範囲である特許請求

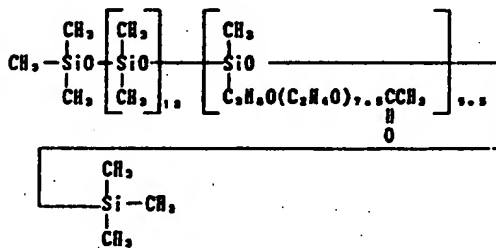
の範囲第1項記載の方法。

13、第1ポリマーおよび第2ポリマーの各々はポリオレフィンのホモポリマーまたはコポリマーである特許請求の範囲第1項記載の方法。

14、鉱物充填剤は、アルミニウム三水和物、マグネシウム三水和物、粘土、タルクまたは炭酸カルシウムである特許請求の範囲第1項記載の方法。

15、遊離基開始剤の実質的に不存在下に不相溶性炭化水素ポリマーの混合物を調製する方法であって、(I)第1炭化水素ポリマーおよび(II)前記第1炭化水素ポリマーと不相溶性である第2炭化水素ポリマー、および(III)相溶化混合物を混合することを含んでなり、前記相溶化混合物は、

- a) 鉱物充填剤、および
- b) 少なくとも2つの重合性不飽和基を有する重合性不飽和有機化合物、
- c) ビニル重合性、不飽和、加水分解性シラン、および



によって表わされる特許請求の範囲第15項記載の方法。

17、充填剤は、アルミニウム三水和物、水酸化マグネシウムまたはマグネシウム炭酸塩/水和物である特許請求の範囲第15項記載の方法。

18、特許請求の範囲第1～17項のいずれかに記載の方法に従って製造された組成物。

19、特許請求の範囲第18項記載の組成物に従って製造された押出チューブ材料。

3、発明の詳細な説明

本発明は、新規な相溶化系を使用して、不相溶性熱可塑性炭化水素ポリマーの混合物から有用なポリマー組成物を調製することに関する。本発明

d) 界面活性剤、

からなり、前記界面活性剤は、

(i) 少なくとも12個の炭素原子を有するケイ素結合アルキル基を少なくとも1つ含有するシロキサン、または

(ii) 1または2以上のポリオキシアルキレンブロックを有するポリオキシアルキレン化合物、前記ブロックの各々は、一方の端において、シロキサンブロック、少なくとも12個の炭素原子を有するアルキル基、またはアルケニル基に結合しており、そして他方の端において、アルコキシ基、アセトキシ基、シロキサンブロックまたはヒドロキシ基に結合している、

ことを特徴とする前記方法。

16、前記界面活性剤は、式



は、また、この方法に従って製造された新規な組成物およびこのような組成物から製作された物品に関する。

一般に、熱可塑性炭化水素ポリマーは、高分子量でありかつ大きい鎖分子を含有するので、新規な組成物を製造するために有用な材料に容易には組み合わされない。

低分子量の液体と対照的に、高分子量の材料、例えば、炭化水素ポリマーは互いにめったに「可溶性」ではない。この理由は基礎的な熱力学から明らかである。可溶性または相溶性の基本的推進力は、混合プロセスのための遊離エネルギーの変化である。この変化は互いに可溶性であるべき2種類の材料について負でなくてはならない。次に遊離エネルギーは2つの成分を有し、これらの成分はエンタルピーすなわちエネルギー項およびエントロピーすなわち統計学的項である。小さい分子について、エントロピー項は、通常、次のことを支配する：2成分の混合は可能な区別しうる分子の配置をよわめて大きく増加させ、それゆえ小さ

い分子の混合はエントロピーを大きく増加させる。混合の結果として起こるエネルギー(エンタルピー)の変化は、次に、互いからの各成分の分子の分離において消費されるエネルギーと混合物の非類似の分子の接触によって獲得されるエネルギーとの間の正味の差に依存する。獲得されるエネルギーが消費されるエネルギーより多い場合、混合のプロセスは発熱性である。消費されるエネルギーが獲得されるエネルギーより多い場合、混合のプロセスは吸熱性である。小さい分子の場合においてエントロピーの獲得は大きいために、成分はかなり大きい混合の吸熱を有し、そしてなお相溶性であり、それゆえ、低分子量の液体はかなり非類似であることができ、そして混合するとき、なお均質の単一の相の系にとどまるであろう。

この立場は、両者の成分の分子量が増加するにつれて、劇的に変化する：分子が大きくなるにつれて、分子の数は減少し、より少ない区別可能な配置が作られ、そしてエントロピー効果は急速に無意味になる。したがって、エネルギー(エンタ

は共重合であり、すなわち、ポリマー成分をなおブレポリマーの状態にあるモノマーとして一緒にする。このアプローチは、広い範囲のモノマーから、多数の商業的に重要な材料、例えば、ランダム、ブロックおよびグラフトコポリマーをつくってきた。しかしながら、コポリマーは一般に個々のホモポリマーよりも高価であり、そして共重合は既に存在するポリマーから有用な配合物をつくるという一般問題に対する解決を提供しない。

新規な炭化水素組成物を製造する他の方法は、1950年代にW. F. ワトソン(Watson)および共同研究者らによって、ブリティッシュ・ラバー・プロデューサーズ・リサーチ・アソシエーション(British Rubber Producers' Research Association)において、開発され、これは、例えば、については、次の文献を参照：1956年5月7日付けの英国特許828, 895号、および論文「ゴムの常温混練による混合モノマーの重合(Polymerization of Admixed Monomers by the Cold Mastication of Rubber)

ルピー)項はポリマーの溶融配合物を支配する。この理由で、2種類のポリマーは好ましい(発熱性の)分子の相互作用をもたないかぎり、それらは一般に相溶性ではないであろう。

したがって、熱可塑性炭化水素ポリマーの比較的高い分子量が与えられると、それらはめったに互いに可溶性またはさらに相溶性ではない。異なる熱可塑性炭化水素ポリマーのきわめて多数の対は、混合するとき、不均質な配合物を形成し、それゆえ、不相溶性である。不均質性および不相溶性の程度は、もちろん、所定のポリマー対の詳細な構造とともに変化する。1個々のポリマー系の説明を含む、それ以上の詳細については、次の文献を参照：「ポリマー/ポリマーの相溶性(Polymer/Polymer Miscibility)」、O. オラビシ(Olabisi)ら、ニューヨーク(アカデミック・プレス)、1979およびその中の引用文献。

異なる炭化水素ポリマーのほとんどの対は不相溶性であるので、新規な炭化水素組成物を生成するために用いられてきた大抵の普通のアプローチ」、トランザクション(Transaction) I. R. I., vol. 34(1), 1958, 8-19ページ。これらの研究者らが立証したように、強烈な混合条件下にゴムに遊離基付加重合できるモノマーを添加すると、独特かつ有用な性質を有するグラフトポリマーを生成できる。強烈な高い剪断の配合の間のゴム分子の機械的および熱的破壊によって形成される遊離基によって、グラフト反応は開始され、そしてモノマーの少なくとも一部は重合して、もとのポリマーを枝分れさせる。しかしながら、この方法は存在する高重合体の組み合わせから新規な組成物を生成しない。

しかしながら、同一の研究者らが立証したように、制御した高度に強烈な配合条件下に、2つの異なるゴムのグラフト共重合体をつくことが可能である。については、次の文献を参照：1956年5月7日付けの英国特許832, 193号、および論文「常温混練によるゴム-合成ゴム共重合体(Rubber-Synthetic Rubber Interpolymers by Cold Mastication)」、トランザク

ション(Transaction) I. R. I., vol. 3, 1957, 22-31ページ。1つより多い型のゴムを含有する配合物を使用することは、ゴム工業において今日一般に実施されている。しかしながら、使用する強烈な配合条件下の間に起こる相互結合に加えて、ゴム配合物はさらに硬化して有用な機械的性質を達成しなくてはならない。この硬化のプロセスは追加のポリマー/ポリマーの相互結合をつくる。こうして、異なるゴムエラストマーの配合物から製造された熱硬化性ポリマー、例えば、イオウ硬化(加硫)組成物は、多年にわたって商業的に使用されてきている。

対照的に、高度に強烈な混合によって熱可塑性ポリマーの有用な配合物をつくるために多年にわたる試みは、組成がオレフィンのホモポリマーまたはコポリマーに類似するポリマーについてさえ、成功する程度が少なかった。この点については、次の文献を参照：R. E. ロバートソン(Robertson) および D. R. パウル(Paul)、「ポリオレフィン配合物の応力-歪の挙動(Stress-

and Science)、Vol. 12、157-166ページ、1972、ポリエチレン(PE)、ポリスチレン(PS)およびポリ塩化ビニル(PVC)の配合物を包含する。この文献のデータ(例えば、第4図参照)が明瞭に示すように、組成物の延性ばかりでなく、かつまた強度が配合によって高度に損傷される。

前もって存在する炭化水素ポリマーを配合するという問題の他のアプローチは、配合中に遊離基開始剤を添加することであった。例えば、1966年7月19日付けの米国特許第3,261,885号は、遊離基開始剤として過酸化物の存在下に熱配合することによって、ポリオレフィンおよびポリアミドの配合物を調製することを記載している。これらの技術は、遊離基開始剤を使用しないで一緒に配合した簡単な配合物よりすぐれや機械的性質を有する組成物を、しばしば、提供できるが、これらの方法は急速に充飽に達し、そして制御が困難である。したがって、絶えず一定した生成物の等級を達成することが困難である。生

Strain Behavior of Polyolefin Blends)」、ジャーナル・オブ・アプライド・ポリマー・サイエンス(J. Applied Polymer Science)、Vol. 17、2579-2595ページ、1973。この文献の第1図、第3図、第4図および第5図が示すように、成分の性質に比較して、ポリプロピレンホモポリマーと、低密度ポリエチレン(LDPE)または高密度ポリエチレンホモポリマー(HDPE)との配合物は、破断点伸びとして測定した、延性が急激に低下する。LDPEとHDPEとの配合物でさえ、純粋な構成成分の平均値から期待されるものに比較して、配合時の延性は認められうるていどに損失される。より広い種類の組成のポリマーについて、問題は一般に非常に悪い。次の文献を参照：D. R. パウル(Paul)ら、「固体廃棄物から回収したプラスチックの再使用の可能性(The Potential for Reuse of Plastics Recovered from Solid Wastes)」、ポリマー・エンジニアリング・アンド・サイエンス(Polymer Eng.

成物は、また、部分的に架橋することがあり、このため射出成形および押出しによって二次加工することが困難である。遊離基開始剤を使用するときの他の欠点は、開始剤の分解生成物が悪臭のある物質であり、生成物中に不快な匂いを生成するという点である。

追加のアプローチは、「相溶化」成分、例えば、潤滑剤または石鹸または、好ましくは、成分の熱可塑性ポリマー中の鎖セグメントの一方または両方に類似するかあるいは同一の鎖セグメントを含有するコポリマーを添加することであった。低分子量の相溶化添加剤の例は米国特許第4,251,424号に記載されており、ここでスルホンアミドおよび低分子量のオレフィン/酸付加物を使用して、ポリアミド/変性ポリエチレン配合物の相溶化を促進している。米国特許第4,283,459号において、脂肪族アルコールを使用してPE/PP配合物の相溶化を促進している。ポリマーの相溶化剤のそれ以上の例は、日本特許J58007440-Aおよび日本特許J600209

47-Aに記載されており、ここで、それぞれ、ゴム状ランダムエチレン/プロピレンコポリマーまたはポリオレフィン-変性膜状ゴムを使用して、ポリエチレン/ポリプロピレン(PE/PP)配合物の固有の相溶性の克服を促進している。

この技術の主な欠点は、それがむしろ無効であるということである。通常、添加剤の性質が配合物の性質のプロファイルにきびしく影響を及ぼすような量で、相溶化架橋添加剤またはコポリマーを使用しなくてはならない。

なお他のアプローチは、官能基を成分の熱可塑性ポリマーの中に予備グラフト化または共重合によって導入することであった。相溶化すべきポリマーのために相補的な置換基を選択して、置換基が化学結合の形成まで、あるいはそれを含む強い相互作用を有するようにすることによって、有意に改良された性質をもつポリマー配合物を得ることが可能である。このアプローチの例は、1967年1月17日付けの米国特許第3,299,176号に記載されている。この場合において、2

これらの余分の工程は最終の配合物のコストを實質的に増加しうる。さらに、この技術を実施しようとするとき、熱可塑性配合物を調製しようとする目的でのみ特別のポリマーの目録を作らなくてはならない。なぜなら、変性ポリマーは、しばしば、それら自体を使用するとき、原価効率的でないであろうからである。

前もって存在する炭化水素ポリマーの配合物の機械的性質が劣るという一般的問題は、配合物が充填剤を含有するとき、さらに悪化する。充填剤は、しばしば、重要な機械的性質、例えば、延性および耐衝撃性を犠牲にする。

したがって、本発明の目的は、熱可塑性炭化水素ポリマーが常態で変化する程度に互いに不相溶性である、熱可塑性炭化水素ポリマーの配合された混合物を、処理前にポリマーの変性を必要としないで、製造する方法を提供することである。

本発明の他の目的は、単一の熱可塑性ポリマーから充填剤添加配合物の製造において必要とするものより、多い追加の加工を必要としない、この

種類のポリオレフィン、オレフィンポリマーの一方の中に酸性基を導入し、そして他方のポリオレフィン中に塩基性基を導入することによって相溶性とされる。より最近の例は、「側鎖のオキサゾリン基を有するポリマーを含有するポリマー配合物」と題する、1984年12月26日提出された国際特許出願PCT/US84/02122号に記載されている。この特許出願は、一方のポリマー中に側鎖の環状イミノ-エーテル基を使用し、そして他方のポリマー中に相補的な官能基(前記イミノ-エーテル基と反応できる、例えば、カルボキシル、ヒドロキシルまたはアミン基)を使用することを記載している。この場合において、配合の間に、2つの成分のポリマーを結合する共有結合が形成し、そして有意に改良された性質をもつ相溶性配合物を作ることができる。

官能性原子のアプローチの主な欠点は、それが経費を要するという点である。成分の熱可塑性ポリマーを予備グラフト化によって、あるいはさらに共重合によって変性しなくてはならないので、ような方法を提供することである。

本発明のほかの目的は、熟えず一定した生成物の製造を困難としかつ最終生成物に残留する匂いを生成することがある、遊離基開始剤、例えば、過酸化物の使用を必要としない、このような方法を提供することである。

本発明の追加の目的は、きわめてすぐれた機械的性質、ハロゲン化燃焼生成物の不存在、および低い材料および加工の経費を達成する、難燃性ポリオレフィン配合物を製造することである。

本発明は、不相溶性炭化水素ポリマーの鉱物充填配合混合物を調製する新規な方法を提供する。得られる鉱物充填ポリマー混合物は、例外的な物理的性質を有する。

本発明の方法によれば、(I)第1熱可塑性炭化水素ポリマーおよび(II)前記第1炭化水素ポリマーと不相溶性である第2熱可塑性炭化水素ポリマー、および(III)相溶化混合物を混合することを含み、前記相溶化混合物は、

a) 鉱物充填剤、および

b) (I)、(II) および (III) の重量に基づいて約 0.1 ~ 0.5 重量% の強化添加剤、からなり、前記強化添加剤は、

(i) 2 種類の界面剤からなる混合物、および

(ii) 少なくとも 2 つの反応性オレフィン系二重結合を有する強化促進剤、から成る群より選択される。

本発明は、普通の配合、押出し、および/または成形の間、不相溶性熱可塑性炭化水素ポリマーの混合を可能とする方法を提供する。この方法は、不相溶性熱可塑性炭化水素ポリマーを混合する原価効率的な方法を提供する。

不相溶性熱可塑性炭化水素ポリマーの得られた鉱物充填混合物は、強化添加剤を含まないポリマー単独またはポリマーの鉱物充填混合物のいずれの鉱物充填組成物よりも、すぐれた物理的および機械的性質を有する。これらの組成物は、チューブ材料、例えば、パイプまたは導管として容易に押出しされる。

炭化水素ポリマー

とのコポリマーである。

特別に好ましいものは、次の通りである：商業的に入手可能な、常態で固体の、等級のポリオレフィン、例えば、HDPE (高密度ポリエチレン)、LLDPE (線状低密度ポリエチレン)、PP (ポリプロピレン)、ホモポリマーおよびコポリマー、例えば、EPR および EPDM (エチレン/プロピレンゴム)、ポリイソブレン、ブタジエンおよびポリブタジエン/スチレンコポリマー。

充填剤

本発明の相溶化系において使用できる鉱物充填剤は、天然または合成の起源の微粉砕された無機材料である。充填剤は粒状、小板状、繊維またはフィブリルであることができ、規則的または不規則的な形状であることができ、そして非晶質または結晶質であることができる。

天然のケイ酸塩の例は、カオリナイト、チャイナクレイとしても知られている、であり、天然(「水和」)の形態で、あるいは脱水(「焼成」)された形態で使用できる。他の普通の粘土材料の

不相溶性ポリマーという用語は、ここで使用するとき、一緒に配合するとき、不均質の配合物でありかつ劣った機械的性質を有する組成物を形成する、熱可塑性炭化水素ポリマーを意味する。

本発明に従って相溶化できる熱可塑性炭化水素ポリマーの好ましい群は、ポリアルカン、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、ネオヘキセンおよび5-ノルボルテンのポリマーおよびコポリマーからなる、常態で固体の炭化水素ポリマーである。これらのポリマーは、例えば、ジエンモノマー、例えば、ノルボルネンとの共重合または三元共重合により達成できるように、引続く硬化または架橋を可能とする残留する不飽和をさらに含有することができる。炭化水素ポリマーには、ジエンのホモポリマーまたはコポリマー、ならびにブタジエンおよびイソブレンとスチレンとのコポリマーが含まれる。他の有用な炭化水素は、上と30容重量%までの量の極性モノマー、例えば、酢酸ビニル、エチルアクリレート、塩化ビニル、アクリルアミドおよびビニルピロリドン

例は、長石、ネフェリン、モンモリロナイト、ベントナイトおよびアタパルジャイトである。他の典型的な天然のケイ酸塩は、タルク、蛭石、珪灰石およびアスベストである。種々の合成ケイ酸塩、例えば、沈殿カルシウムおよびアルミニウムケイ酸塩を、エラストマー中において充填剤として普通に使用される。特別のケイ酸塩、例えば、天然および合成のゼオライトは、すぐれた機械的性質が適切な性能のために重要であるとき、ポリマー結合組成物中において、時々使用される。膨張ケイ酸塩の例はパーライトおよびバーミキュライトである。シリカ充填剤の例は、熱分解法またはヒュームドシリカ、沈殿または水和シリカ、ガラス質または溶融シリカ、および種々の天然のシリカ充填剤、例えば、石英、ノバークライト、トリポリ (tripoli) およびケイ藻土である。炭酸塩の鉱物充填剤の例は、天然の方解石、ドロマイト、および石灰石生成物(カルシウムおよびマグネシウムの炭酸塩)(粉砕することができ、あるいは沈殿した(合成)の形態で提供できる。塩基

性炭酸マグネシウム、普通にマグネシウム炭酸塩／水和物として知られている、はとくに有用である。これは普通に式 $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ で記載され、ここで典型的には z は 3.2 であり、 y は 1 であり、そして z は 3.2 であるが、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の含量は通常 25 ~ 50 % の範囲であり、そして MgCO_3 の含量は 1 ~ 15 % の範囲である。金属の酸化物および水酸化物の例は、アルミナ、ギブサイト、沈殿アルミニウム三水和物、マグネシウム水和物、マンガン酸化物、二酸化チタン、種々の鉄の酸化物および水酸化物、亜鉛酸化物およびジルコニウム酸化物である。セラミック充填剤の例は、チタン酸バリウム、バリウムエフェライトおよびチタンサンネオジムである。他の例示的充填剤は、ガラス、玄武岩および他の溶融ガラス、例えば、炉スラグから作られた繊維である。充填剤の平均粒子サイズは、通常 100 μm まで、好ましくは 30 μm より小さい。

好ましい充填剤は、難燃剤、例えば、アルミニウム三水和物、マグネシウム水和物およびマグネ

界面剤の間の共重合が不可能である場合、相乗系は見出されなかった。共重合が可能である場合、相乗の程度は、次のように定義される実験的指数、 S 、から決定できる：

$$S = 50(Q_A + Q_S - 0.2)(1 - 10R^*f)(0.5 - \Delta^2) \quad (A)$$

式中、

Q_A および Q_S は、それぞれ、吸着性界面剤および可溶性界面剤における最も反応性のオレフィン系二重結合のアルフレイブライス(Alfrey-Price)の共鳴パラメーターであり、

R^*f は、中性シリカゲルの薄層クロマトグラフィーにより溶融剤としてキシレンを使用しかつ標準としてフマル酸ジ-n-ブチルを使用して測定した、吸着性界面剤の相対流れ比であり、そして

Δ は、可溶性界面剤のヒルデブランド(Hildebrand)の溶解度パラメーターと主要なポリマー成分のそれとの間の差である。

シウム炭酸塩／水和物である。

強化添加剤

強化添加剤は、後に詳述するように、強化促進剤または界面剤の混合物であることができる：

界面剤

相溶化系において有用な界面剤は、米国特許第 4,409,342 号に記載されている。これらの界面剤は、相溶化系において強化促進を提供するために、ある基準を満足しなくてはならない。これらの基準は、次の通りである：

(1) 界面剤は、化学的に反応性の基の間の付加または縮合の重合反応によって、互いに共重合できなくてはならない；

(2) 界面剤の一方は充填剤の表面上により高度に吸着性であり、これに対して他方の界面剤は充填剤添加ポリマー中により高度に可溶性である；

(3) 界面剤の一方は、溶融加工の間、ポリマーの少なくとも一方に機械化学的にグラフトできる、少なくとも 1 つの反応性オレフィン系二重結合を含有しなくてはならない。

相乗指数は、上に定性的に概説した基準の定量的記載である。等式(A)において、相乗指数、 S 、は 0 より大きく、好ましくは 2 より大きく、最も好ましくは 10 より大きい値を有する。

等式(A)において、 Q は共重合において使用するモノマーのための共鳴効果の特徴づけるために普通に使用される。 Q の概念の詳細な説明は、次の文献に記載されている：T. アルfrey(Alfrey), Jr. および L. J. ヤング(Young)、共重合(Copolymerization)、第 2 章、67 ~ 87 ページ、1964、およびその章の終りに記載される文献。モノマーのための Q 値を広く表にまとめたものは、次の文献に記載されている：L. J. ヤング(Young)、11-387、11-404 ページ、ポリマー・ハンドブック(Polymer Handbook)、第 2 版、J. ブランドラップ(Brandrup) および E. H. イマーグート(Imergut) 編、インターサイエンス、ニューヨーク、1975。等式(A)における界面剤は、このような表に一般に見出すことができない；しかしな

から、界面剤についてのQ値は、密接に類似するオレフィン系二重結合を有するモノマーの値から推定できる。Q値がいずれの密接に類似する構造についても表にされていない場合、この値はブランドラップ (Brandrup) およびインマーグート (Immergut) のハンドブックおよびその中に引用された文献に記載される手順を使用して実験的に決定できる。この等式のQ項は、普通の配合および加工の作業の間において炭化水素ポリマーへの機械化学的グラフト化を達成するために十分に、高いQ値を有するオレフィン系二重結合を、少なくとも一方の界面剤が含有しなくてはならないことを要求している。吸着性界面剤のためのQ値、 Q_A および可溶性界面剤のためのQ値、 Q_S の合計は、すべての反応性オレフィン系二重結合のためのQ値が0.2より大きくあるべきこと、そして好ましくは各値 Q_A および Q_B は少なくとも0.1であるべきであるという意見を、等式 (A) におけるQ項は反映している。「反応性」という用語は、正の相乗指数を提供するため

面剤の相対流れ比によって表わされる。シリカゲルは、炭化水素ポリマー (キレン) 中の充填剤 (シリカ) の便利な表示である。キシレンは極性化学物質のためのよりすぐれた溶媒であり、そして界面剤を溶解してクロマトグラフィーの吸着試験を実施しなくてはならないので、キシレンは簡単な脂肪族炭化水素より好ましい。界面剤の分子は、充填剤粒子に密接したポリマー層において要求される形態学的変化に効果的に寄与するために、十分に充填剤表面上に吸着するのであることを、 R^*f 項は保証する。クロマトグラフの吸着パラメーターとして使用する相対流れ比、 R^*f は、普通の薄層クロマトグラフィー試験において、溶媒前線の進行に関する、溶解した界面剤の進行の比として定義され、界面剤の吸着性が大きくなればなるほど、流れ比は低下する。等式 (A) において使用する R^*f パラメーターは、試験される界面剤についての流れ比の比として定義される。標準化合物の流れ比、 R_{fs} に関する Rf は、次の通りである：

に等式 (A) を満足するQ値を示す、オレフィン系二重結合を包含する。

用語「機械化学的グラフト化」は、溶融加工の間、ポリマー鎖の破壊による遊離基形成によって、主として生じた、機械的に誘発された化学反応を意味する。例えば、次の文献を参照：G. クラウス (Kraus) (編者)、エラストマーの強化 (Reinforcement of Elastomer)、ニューヨーク、1965 (インターサイエンス)。

相対流れ比、 R^*f の等式 (A) 中の R^*f パラメーターは、高度に極性の試料表面上への界面剤の吸着性の尺度である。有機化合物と固体の表面との間の多くの相互反応は、高度に特異的であり、1つの試料は化学的結合を生じうるが、これに対して他の試料は二極性/二極性反応によって吸着を生ずることができる。しかしながら、本発明の目的に対して、吸着性の要件は、便宜上、中性シリカゲルの薄層クロマトグラフィーにより溶媒剤としてキシレンを使用しかつ標準としてフマル酸ジ-n-ブチルを使用して測定した吸着性界

$$R^*f = Rf / R_{fs}$$

本発明の目的のために選択した化学的標準は、フマル酸ジ-n-ブチルである。クロマトグラフの技術および概念に関する背景は、次の文献に記載されている：L. R. スナイダー (Snyder)、吸着クロマトグラフィーの原理 (Principles of Adsorption Chromatography)、マーセル・デッカー・インコーポレーテッド (Marcel Dekker Inc.)、(ニューヨーク)、1968。ガラス板上に特定の物質の被膜を使用する薄層板の技術については、次の文献に特別に述べられている：J. G. カーチナー (Kirchner)、J. N. ミラー (Miller) および G. J. ケラー (Keller)、分析化学 (Analytical Chemistry)、Vol. 23、420-425 ページ、1951年3月。

等式 (A) における R^*f 項は、界面剤の吸着性が述べた条件下にフマル酸ジ-n-ブチルのそれより認められうるほどに大きいことを要求している。これは明らかである。なぜなら、Sについ

て正にとどまるためには、等式(A)における相対的流れ比の表現($1 - 10 R^* f$)は正でなくてはならず、こうして代数的要件は $R^* f$ について0.1より小である。したがって、等式(A)における $R^* f$ 項は、できるだけ小さく、好ましくは0.05より小さく、最も好ましくは0.01より小さい。臨界的ではないが、界面剤は所定の充剤添加ポリマー組成物において充剤表面と特異的または化学的な相互作用を有することが、しばしば望ましい。

等式(A)における Δ 項は、可溶性界面剤のヒルデブランド溶解度パラメーター、 δ_s 、と主要なポリマー成分(容量)のそれ、 δ_p 、との間の差であり、ここで、

$$\Delta = (\delta_s - \delta_p)$$

ポリマーが等しい容量濃度である場合、 Δ が上の掲載においてより小さいポリマーは、主要なポリマー成分であると定義される。ある典型的な親水性についての、 Δp 値、すなわち、ヒルデブランド溶解度パラメーターのリストを下表に記載する：

する界面剤である。代数的組み合わせの大抵の場合において、最も可溶性の界面剤は最低の吸着性を有し、またその逆が当てはまる。しかしながら、そうでない場合、溶解度パラメーターの安定剤がいかなるものであっても、最低の $R^* f$ 値をもつ界面剤は定義により「吸着性」界面剤であり、そして他方の界面剤は定義により「可溶性」界面剤である。この理由は、本発明の文脈において「可溶性」が充剤不含ポリマーにおけるよりはむしろ充剤添加ポリマーにおける界面剤の可溶性を意味することにある。成分が低物充剤の上に最も強く吸着する場合、マトリックス樹脂中のその成分の濃度は吸着のための減少するであろう。それゆえ、これらのルールは相乗指数Sについての式において挿入すべき「吸着性」および「可溶性」の界面剤の値の同定に適用する。

相乗指数、S、は、等式(A)中のすべての因子が正であることによってのみ、正の値を有することを理解すべきである。したがって、因子の2つの値が負であることによってSが正となる場合

表 A

炭化水素ポリマー	ヒルデブランド溶解度 パラメーター
ポリブタジエン	7.7
ポリイソブチレン	8.2
ポリイソブレン	8.3
ポリエチレン	8.3
ポリプロピレン	9.0

コポリマーの場合において、ヒルデブランド溶解度パラメーターは種々のモノマー構成成分のモル分率に基づいて「混合物のルール(rule)」を使用して計算する。等式(A)における Δ 項は、可溶性界面剤が特定の炭化水素ポリマーのそれに実質的に類似する溶解度パラメーターを有することを要求する。

混合物の組み合わせにおける「吸着性」界面剤は、最低の $R^* f$ 値、すなわち、最高の吸着性を有する界面剤である。次に「可溶性」界面剤は、一般に、最少の Δ 、すなわち、ポリマーの溶解度パラメーターに最も近い溶解度パラメーターを有

は、「正の相乗指数」の定義の範囲内に入らない。換言すると、本発明の定義のもとに相乗指数が正であるためには、これらの条件を満足しなくてはならず、等式(A)における各表現は正の値をもつとして個々に満足されなくてはならない。

いくつかの界面剤の代表的な選択のための関連するパラメーターのリストを下表Bに記載する：

表B

界面剤	表示	オレフィン 系結合、n	共鳴 Q	相対的流れ比 R ^o f	溶解度パラ メーター、δ
トリメチルロールプロパントリア クリレート	TTA	3	0.4	0.12	8.9
トリアクリロイルヘキサヒドロ s-トリアジン	TAHT	3	1.3	0.01	10.4
ステアリン酸	STA	0	0.0	0.8	8.2
γ-テトラメタクリルオキシプロ ピルシラン	4GMP	4	0.7	0.07	8.0
γ-トリメタクリルオキシプロピ ルメトキシシラン	3GMPPM	3	0.7	0.08	8.2
γ-ジメタクリルオキシプロピル ジメトキシシラン	2GMP2M	2	0.7	0.09	8.3
γ-メタクリルオキシプロピルト リメトキシシラン	GMP3M	1	0.7	0.09	8.3
テトラメチルシリケート	4M	0	0.0	0.00	9.3

表B (続き)

界面剤	表示	オレフィン 系結合、n	共鳴 Q	相対的流れ比 R ^o f	溶解度パラ メーター、δ
γ-トリメタクリルオキシプロピ ルメトキシシランヒドロリゼート	3GMPPM-H	3	0.7	0.01	8.6
γ-ジメタクリルオキシプロピル ジメトキシシランヒドロリゼート	2GMP2M-H	2	0.7	0.00	9.5
γ-メタクリルオキシプロピルト リメトキシシランヒドロリゼート	GMP3M-H	1	0.7	0.00	11.6
テトラメチルシリケートヒドロリ ゼート	4M-H	0	0.0	0.00	18.8

特異的相互作用が本来存在しない、本発明において有用な、非極性ポリマー、例えば、種々の炭化水素ポリマーについて、いわゆるヒルデブランド溶解度パラメーターは添加した界面剤についての可溶性または相溶性の極めて優れた程度である。例えば、ポリエチレンについての溶解度パラメーターは約 8.3 であり、そして界面剤についての溶解度パラメーターがこの値に近くなればなるほど、充填剤不含ポリエチレン中の溶解度はよくなる。ヒルデブランド溶解度パラメーターおよびグループ・コンツリビューション (group contribution) の方法を使用してそれを計算する方法 (普通でない分子の構造、例えば、多くの強化促進剤のそれらについて特に価値がある) については、次の文献を参照：O. オラビシ (Olabisi) ら、ポリマー-ポリマーの相溶性 (Polymer-Polymer)、2. 3 章、47-63 ページ、ニューヨーク、1979 およびその中の引用文献。本発明の目的に対してポリマー中の界面剤の溶解度は、常に、溶解したまたは非晶質のポリマーについてで

極性顔物の表面に対してきわめてすぐれた吸着性を有するが、非極性炭化水素炭質、例えば、ヘプタンまたはポリエチレン中で劣った溶解度を有する界面剤、例えば、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン (TAHT) を、かなりの吸着性を有するが、非極性炭化水素炭質中ですぐれた溶解度を有する界面剤、例えば、トリノチロールプロバントリアクリレート (TTA) と組み合わせて使用する場合、いずれかの界面剤の単独を使用して得られた組成物に比較して、非常にすぐれた性質を有する充填剤含有ポリマー組成物が得られる。

好ましい界面剤は、下に詳述する強化促進剤を包含する。

最も好ましい吸着性界面剤は、TAHT、MTA、ELA、TADAP および加水分解したアルコキシシラン、例えば、GMP 3M-H および 3GMP 2M-H および 3GMPM-H である。

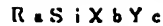
最も好ましい可溶性界面剤は TTA および他のジ-、トリ-およびポリ-ヒドロキシアルクリレ

あることを理解すべきである。それゆえ、本発明において有用な炭化水素ポリマーのあるものは室温において部分的に結晶質であってさえ、溶解度パラメーターを計算するとき、非晶質の密度を使用しなくてはならない。 $32 \text{ cal}^{1/2} / \text{cm}^{3/2}$ /モルのケイ素についてのグループ・コンツリビューションはほぼ $7.5 \text{ cal}^{1/2} / \text{cm}^{3/2}$ のポリメチルシロキサンについての溶解度パラメーターの文献に記載された値から、および文献に記載されたグループ・コンツリビューション値から計算した。ケイ素についてのこの値は、表 B に列挙したシランについての値を計算するとき使用した。種々の著者らの間において数値の溶解度パラメーターおよびグループ・コンツリビューションにおいて差が存在するので、本発明の目的に対して、このような値は次の文献中に列挙または記載されているものから得ることに注意すべきである：D. W. クレベラン (Krevelan)、ポリマーの性質 (Properties of Polymers)、アムステルダム/ニューヨーク、1976。

ートおよびマレエートおよび非加水分解アルコキシシラン、例えば、3GMPM、2GP 2M および GMP 3M である。

シランのカップリング剤および関連するシリケートエステルは界面剤として有用である。これらは、典型的には、遊離基重合性、不飽和、加水分解性シランを包含し、前記シランは少なくとも 1 つのケイ素結合加水分解性基、例えば、アルコキシ、ハロゲン、アシルオキシなど、および少なくとも 1 つの反応性オレフィン系二重結合を含有する少なくとも 1 つのケイ素結合有機基、例えば、ビニル、ガンマーメタクリルオキシプロピル、ガンマーアクリルオキシプロピルなどを含有する。ケイ素の残りの原子価は加水分解性基によって飽和されていないか、あるいは反応性オレフィン系二重結合の基は 1 価の炭化水素基、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、イソブチル、イソペンチル、オクチル、デシル、シクロヘキシル、シクロペンチル、ベンジル、フェニル、フェニルエチル、ナフチルなど

で飽和されている。この型の適当なシランは、式：



式中、Rは1価の炭化水素基であり、Xはケイ素結合加水分解性基であり、Yは少なくとも1つの反応性オレフィン系二重結合を含有するケイ素結合1価の有機基であり、aは0~2の整数、好ましくは0であり、bは1~3の整数であり、そしてcは1~3の整数である、

によって表わされるもの、ならびにこのようなシランの加水分解物および／またはこのような加水分解物の縮合物を包含する。

本発明において使用できる遊離項合性加水分解性シランの例は、次のものを包含する：

γ-トリメタクリルオキシプロピルメトキシシラン(3GMPM)

γ-トリアクリルオキシプロピルメトキシシラン(3GAPM)

γ-ジメタクリルオキシプロピルジメトキシシラン(2GMP2M)

γ-ジアクリルオキシプロピルジメトキシシラ

面剤を組み合わせることによって、トリ-、ジ-またはモノ-アルコキシシラン(有効性が増加する順序)と組み合わせたアルキルシリケートは、単一の成分のトリ-アルコキシシランによって提供されるよりも、すぐれた強化促進を提供することが明らかとなる。同様に、純粋なシランとモノ-、ジ-またはトリ-アルコキシシラン(有効性が減少する順序)とを組み合わせることによって、すぐれたW性能を得ることができる。界面剤の最良のシラン/有機物質の組み合わせは、より高度に吸着性のシラン、例えば、トリ-アルコキシシランの加水分解物と、可溶性有機強化促進剤、例えば、TTA、との組み合わせである。よりポリオレフィン相溶性のシランは、対照的に、高度に極性の、しっかり吸着した強化促進剤、例えば、TAHT、MTA、ELAおよびTADAPと組み合わせたとき、最高の相溶性のレベルを示すであろう。

強化添加剤の比率は、一方の界面剤を他方の界面剤より大きい比率で有するという相乗的利益に

ン(2GAP2M)

γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン(GMP3M)

γ-アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン(GAP3M)

好ましいシランは、オレフィン系二重結合の少なくとも1つのQ値が0.2より大きく、好ましくは0.4より大きいものである。しかしながら、特別の目的に対して、オレフィン系二重結合を含有しないシランは、アルコキシシランにおいて固有の縮合の共重合機構のために、ある相溶性の組み合わせにおいて含めることができる。このようなシランの例は、次の通りである：

γ-アミノプロピルトリメトキシシラン

γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン

γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

シランのカップリング剤は、例えば、ガラス繊維などの処理において、現在使用されている。本発明において、表Bからの吸着および吸着性のデータに基づいて、吸着性界面剤および可溶性界

依存する、異なる比の界面剤の組み合わせに依存して変化するであろう。好ましい比の範囲は1:10~10:1、好ましくは1:4~4:1である。

強化促進剤

相溶化系について有用な強化促進剤は、「繊維添加熱可塑性ポリマーのための強化促進剤」と題する米国特許第再発行31,992号に記載されているものである。

これらの強化促進剤は、少なくとも2つの反応性オレフィン系二重結合を有し、そして次の等式：

$$P = n(n-1)Q(e+2)(1-2R^{\circ}f) - 2.5 \quad (B)$$

式中、

nは促進剤中のオレフィン系二重結合の数であり、

Qおよびeは、化合物中のオレフィン系二重結合の少なくとも1つの、それぞれ、アルフレイブライス共鳴および極性のパラメーターであり、そして

R⁰fは中性シリカゲルの薄層クロマトグラフィーにより溶離剤としてキシレンを使用しかつ標準としてフマル酸ジ-n-ブチルを使用して測定した促進剤の相対流れ比である、

によって定義される、正の促進剤指数値、P、を有することによってさらに特徴づけられる化学物質である。等式(B)において、促進剤指数、P、は0より大きく、好ましくは2、0より大きく、最も好ましくは10より大きい値を有する。この促進剤指数の式は、本発明において利用する強化促進剤の部類の例外的な性能に寄与する4つの臨界的なパラメーターの間の複雑な関係を示す。

促進剤指数を決定する等式(B)における4つのパラメーターのうちで、nは強化促進剤の構造中の強化促進剤の数である。用語「反応性」は、正の強化促進剤を与えるために等式(B)を満たすQおよびeの値を示す二重結合を包含する。nは少なくとも3であることが好ましいが、他のパラメーターがとくに好適である特別の場合において、nは2程度に低くあることができる。

ブランドラップ(Brandrup)およびE. H. インマーグート(Insergut)、インターサイエンス、(ニューヨーク)、1975。しかしながら、等式(B)によって定義されるパラメーターはこのような表に一般に見出されないが、潜在的な強化促進剤についてのQおよびe値は、密接に類似するオレフィン系二重結合の構造を有するモノマーの値から推定できる。Qおよびe値が密接に類似する構造について表に記載されていなかった場合、ブランドラップ(Brandrup)およびインマーグート(Insergut)のハンドブックおよびその中の引用文献中に記載される手順を用いて実験的に決定できる。等式(B)中のQおよびe項は、Q値が好ましくは高く、最も好ましくは0.4に等しいかあるいはそれより大きいこと、および、一般に、正のe値が好ましく、最も好ましくは少なくとも1.0の値を有することという発見を反映している。

等式(B)の最後のパラメーターの相対的流れ比、R⁰f、は高度に極性の試料表面上への潜在的

等式(B)は、すべての他の因子が等しい場合、nが少なくとも2であるとき、強化の性能はnとともに強く変化するという発見を反映する。n項の形は、下の機構の章において説明するように、充填剤粒子の表面付近における局在化した網状組織(network)、すなわち、結合したポリマー、の形成の重要性を反映する。

等式(B)における次の2つのパラメーター、Qおよびe、は、共重合において使用するモノマーについての、それぞれ、共吸および極性の効果の特徴づけるために普通に使用される。Qおよびeの概念の詳細な説明は、次の文献に記載されている：T. アルfrey(Alfrey)およびL. J. ヤング(Young)、共重合(Copolymerization)、第2章、67-87ページ、1964およびその章の終りに記載される引用文献。モノマーについてのQおよびe値の広い表示は、次の文献に記載されている：L. J. ヤング(Young)、I I-387-I I-404ページ、ポリマー・ハンドブック(Polymer Handbook)の第2版、J.

な強化促進剤の吸着性の程度である。有機化学物質と固体の表面との間の多くの相互作用は、高度に特異的であり、1つの試料は化学的結合を生じうるが、これに対して他の試料は二価性/二価性反応によって吸着を生ずることができる。しかしながら、本発明の目的に対して、吸着性の要件は、便宜上、中性シリカゲルの薄層クロマトグラフィーにより溶離剤としてキシレンを使用しかつ標準としてフマル酸ジ-n-ブチルを使用して測定した吸着性界面剤の相対流れ比によって表わされる。シリカゲルは、炭化水素ポリマー(キレン)中の充填剤(シリカ)の便利な表示である。キシレンは極性化学物質のためのよりすぐれた溶媒であり、そして界面剤を溶解してクロマトグラフィーの吸着試験を実施しなくてはならないので、キシレンは簡単な脂肪族炭化水素より好ましい。界面剤の分子は、充填剤粒子に密接したポリマー層において要求される形態学的変化に効果的に寄与するために、十分に充填剤表面上に吸着するのであることを、R⁰f項は保証する。クロマトグラフの吸着パ

ラノーターとして使用する相対的流れ比、 R^*f 、は、普通の薄層クロマトグラフィー試験において、溶媒前面の進行に関する、溶解した界面剤の進行の比として定義され、界面剤の吸着性が大きくなればなるほど、流れ比は低下する。等式(B)において使用する R^*f パラノーターは、試験される界面剤についての流れ比の比として定義される。標準化合物の流れ比、 Rfs 、に関する Rf は、次の通りである：

$$R^*f = (Rf / Rfs)$$

本発明の目的のために選択した標準は、フマル酸ジ-n-ブチルである。クロマトグラフの技術および概念に関する背景は、次の文献に記載されている：L. R. スナイダー (Snyder)、吸着クロマトグラフィーの原理 (Principles of Adsorption Chromatography)、マーセル・デッカー・インコーポレーテッド (Marcel Dekker Inc.)、(ニューヨーク)、1968。ガラス板上に特定の物質の被膜を使用する薄層板の技術については、次の文献に特別に述べられている。

ラノーターについての要件におけるある候補は、他のパラノーターの1または2以上が特に好適な値をとる場合においてのみ、許されるという発見を表示している。等式(B)を満足する種々の化学物質についての、4つの臨界的なパラノーターについての値を下表(C)に記載する。

る：J. G. カーチナー (Kirchner)、J. N. ミラー (Miller) および G. J. ケラー (Keller)、分析化学 (Analytical Chemistry)、Vol. 23、420-425ページ、1951年3月。

等式(B)における R^*f 項は、界面剤の吸着性が述べた条件下にフマル酸ジ-n-ブチルのそれより認められうるほどに大きいことを要求している。これは明らかである。なぜなら、Pについて正にとどまるためには、代数的要件は R^*f について0.5より小であるからである。したがって、等式(B)における R^*f 項は、できるだけ小さく、好ましくは0.05より小さく、最も好ましくは0.01より小さい。臨界的ではないが、界面剤は所定の充填剤添加ポリマー組成物において充填剤表面と特異的または化学的な相互作用を有することが、しばしば望ましい。

等式(B)は、a、Q、cおよび R^*f の4つの臨界的パラノーターがある値の範囲内に同時に入らなくてはならず、そして1または2以上のパ

表C

界面剤	表示	炭素-炭素二 重結合, n	共鳴 Q	極性 e	相対的流れ比 R° f	プロモーター 指数, P
トリメチルロールプロパントリア クリレート	TTA	3	0.4	1.0	0.12	3.0
ペンタエリスリトールトリアクリ レート	PETA	3	0.4	1.0	0.05	4.0
ポリカプロカクトントリアクリ レート	PCLTA	3	0.4	1.0	0.01	4.6
m-フェニフェンビスマレイミド	PBM	2	3.0	1.6	0.06	16.5
ジペンタエリスリトールペンタア クリレート	DPEPA	5	0.4	1.0	0.04	19.6
メラミントリアクリレート	MTA	3	1.3	1.2	0.02	21.5
エポキシ化アマニ油ノアクリレー ト	ELA	5	0.4	1.0	0.01	21.0
トリアクリロイルヘキサヒドロ s-トリアジン	TAHT	3	1.3	1.2	0.01	22.0

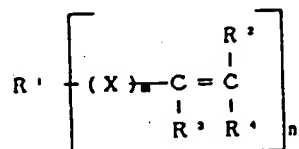
表C (続き)

界面剤	表示	炭素-炭素二 重結合, n	共鳴 Q	極性 e	相対的流れ比 R° f	プロモーター 指数, P
メチレン-アニリンオリゴマーの マレアミン酸誘導体	MADMA	3	1.2	1.5	0.01	22.2
トリメチロールプロパントリマレ エート	TTM	3	1.2	1.5	0.01	22.2
トリメタクリロイルヘキサヒドロ -s-トリアジン	TMHT	3	1.5	1.2	0.01	25.7
N, N-テトオアアクリロイル 1,6-ジアミノピリジン	TADAP	4	1.3	1.2	0.01	46.4

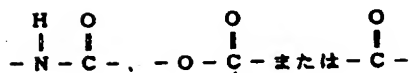
*メチレン-アニリンオリゴマーは、ジェファーソン・ケミカル・カンパニー (Jefferson Chemical Company) によって製造される商標「Jeffamine」に包含される。

ある場合において、ある種の強化促進剤を充填剤表面上で直接合成することは可能であり、好ましいことさえある。したがって、強化促進剤の定義は、例々の試薬が等式(B)の要件を満足しないことがある場合でさえ、充填剤の表面上で生成する化学物質に適用されることは、本発明の精神および意図の範囲内である。

好ましい強化促進剤は、構造式



式中、 R^1 はオレフィン系またはアセチレン系不飽和を含まない、 n の原子価を有する有機基であり、 R^2 および R^3 および R^4 は水素、カルボキシあるいはオレフィン系またはアセチレン系の不飽和を含まない1価の有機基であり、 X は



であり、 m は0または1の値を有し、そして n は少なくとも2の値を有する、

を有する化学物質を包含する。 m が0であるとき、 R^1 は好ましくは二重結合または三重結合を有し、それらの結合はオレフィン系二重結合と連結しかつ電子を取り上げる性質を有する。 m が1であるとき、 X は、好ましくは、オレフィン系二重結合へ電子取り上げ作用を与える、同様な共役二重結合の構造を有する。 R^1 で表わされる基の例は、次の通りである：炭素、水素および窒素から成る複素環族の基、例えば、 γ -トリアジンおよびジアミノピリジン、ここで自由の原子価は窒素上に存在する；多価の炭化水素基、例えば、アルキレン、フェニレン、またはヒドロキシル基の除去によって誘導されるポリヒドロキシアルカン、ヒドロキシル基は、例えば、アクリル酸およびマレアミン酸 (maleamic acid)

と脂肪族、芳香族または複素環族のポリオールとの縮合生成物中に含有される；または脂肪族、芳香族および複素環族のポリアミンのアクリルアミド、マレイミドおよびマレアミン酸。とくに好ましい強化促進剤は、下表Dに列挙する化学物質である：

表D

促進剤	n	m	R'	R ²	R ³	R ⁴	X
TTA	1	3	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	H	H	H	$\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$
PETA	1	3	$-(\text{CH}_2)_5\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	H	H	H	$\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$
DPEPA	1	3	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$	H	H	H	$\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$
MTA	1	3	$\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$	H	H	H	$\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$
TANT	1	3	$\text{N}(\text{CH}_2)_3-$	H	H	H	$\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$
MADMA	1	2+a	$[\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2]_a-$	H	H	H	$\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-$
TTM	1	3	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	H	H	H	COOH
TNBT	1	3	$\text{N}(\text{CH}_2)_3-$	CH_3	H	H	$\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$
TADAP	1	4	$\text{N}(\text{CH}_2)_3-$	H	H	H	$\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$

次の百分率は、炭化水素ポリマーおよび、充填剤および強化添加剤からなる、相溶化系を含む組成物の合計重量に基づく重量による。

強化添加剤の量は、通常約1.0～5.0重量%、好ましくは約0.5～2.0重量%である。
 充填剤の量は、通常約10～90重量%、好ましくは10～60重量%である。2種類の不相溶性炭化水素ポリマーの量は、炭化水素ポリマーおよび相溶化系の合計重量に基づいて、通常約10～90重量%、好ましくは約40～90重量%である。

2種類の不相溶性炭化水素ポリマーの相対的比率は広く変化することができる。通常第1ポリマー対第2ポリマーの重量：重量の比は1：20～20：1の範囲内である。好ましくは、この比は1：10～10：1である。

補助剤

本発明の組成物中において使用できる他の補助剤は、次のものを包含する：硬化剤；熱硬化剤

；発泡剤；発泡系のための核化剤；帯剤；UV安定剤；染料および着色剤；電圧安定剤；金属不活性化剤；および伝統的のカップリング剤。これらの補助剤は、得られる組成物において意図する効果を与えるような量で使用されるであろう。補助剤の合計量は、組成物の合計重量に基づいて、通常0～約20重量%の範囲であろう。

溶融物の配合および加工は、相溶化系を妨害する程度に遊離基開始剤またはその残基が実質的に存在しないようにして、実施すべきである。定量的には、遊離基開始剤またはその残基の存在量は、強化添加剤の重量に関して、一般に0.1重量%より少なく、好ましくは0.05重量%以下であるべきである。

補助剤が強化添加剤の性能を妨害しうる化合物である場合、相溶化系は充填剤添加、相溶化熱可塑性組成物の形成後に添加すべきである。強化添加剤の性能を阻害する有益の相互作用が存在しない場合、補助剤は先行技術の確立された手順に基

づいて任意の時間に添加することができる。

界面活性剤

本発明において有用な界面活性剤は、一般に、平均式：



式中、Rは1～12個の炭素原子の1価の炭化水素、好ましくはメチルであり、nは少なくとも12でありかつ好ましくは24以下である整数であり、wは0または1、好ましくは1であり、xは少なくとも1、好ましくは10以上であり、そしてyは少なくとも1、好ましくは10以上である。

で表わされるような、少なくとも12個/分子のケイ素結合アルキル基を含有するポリシロキサンを包含する。R、wおよびnは各分子を通じて同一もしくは相異なることができる。

本発明において有用な追加の界面活性剤は、各々一方の端においてシロキサンプロック、少なくと

も12個の炭素芳香族を有するアルキル基、またはアルケニル基にア結合し、そして他方の端において、アルコキシ基、アセトキシ基、シロキサンブロックまたはヒドロキシ基に結合した、1または2以上のポリオキシアルキレンブロックを有するポリオキシアルキレン化合物である。これらの界面活性剤は、次のものを包含する：「加水分解性」ポリシロキサンーポリオキシアルキレンブロックコポリマー、例えば、米国特許第2,834,748号および米国特許第2,917,480号に記載されているブロックコポリマーおよび「非加水分解性」ポリシロキサンーポリオキシアルキレンブロックコポリマー、例えば、米国特許第3,505,377号および米国特許第3,688,254号および英国特許第1,220,471号に記載されているブロックコポリマー。これらの種々のポリシロキサンーポリオキシアルキレンブロックコポリマーは、好ましくは、5～50重量%のポリシロキサンポリマーを含有し、残

部はポリオキシアルキレンポリマーである。

好ましいポリシロキサンーポリオキシアルキレンブロックコポリマーは、平均式：



式中、R'は1～18個の炭素原子を有する1価の炭化水素基または1～18個の炭素原子を有するアルカノイル基であり、Rは上に定義した通りであり、sは1以上、好ましくは1～100の整数であり、tは1以上、好ましくは1～100の整数であり、mは2以上、好ましくは2または3の整数であり、pは2以上、好ましくは2または40の整数であり、R、R'、mおよびpは同一分子を通じて同一もしくは相異なることができる。

によって表わされるものである。

本発明において有用な追加のポリオキシアルキ

レン界面活性剤は、平均式：



式中、R''は少なくとも12個、好ましくは12～18個の炭素原子のアルキル基または2個以上、好ましくは2～18個の炭素原子のアルケニル基、例えば、アルキルであり、R''は水素、1～18個の炭素原子のアルキルまたは1～18個の炭素原子のアルカノイルであり、そしてmおよびpは上に定義した通りであり、そして同一分子を通じて同一もしくは相異なることができる。

で表わすことができる。

有用な界面活性剤は、また、次のものを包含できる：広い分子量のポリオキシアルキレンポリオール、例えば、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、またはポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール（ここでエチレンキシ基およびプロピレンオキシ基は分子鎖中で不規則に分布するか、あるいは

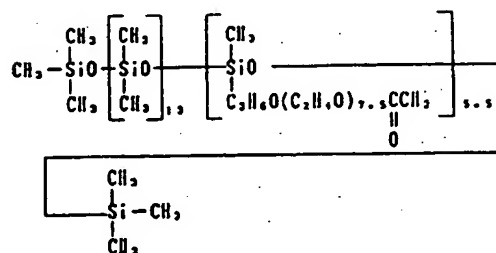
2以上のエチレンキシ基のブロックはプロピレンオキシ基のブロックに接触している)。

ポリシロキサン-ポリオキシアルキレンブロックポリマーの界面活性剤は好ましい。ポリオキシアルキレンの鎖またはブロックは、すべてアルキレンオキシ単位またはプロピレンオキシ単位からなるか、あるいはブロックを通じて分散したあるいはプロピレンオキシ単位のサブブロックに集成された両者の単位からなる。好ましいポリシロキサン-ポリオキシアルキレンブロックコポリマーは、高分子量のポリシロキサンプロックを有するものである。

本発明における使用に適するポリシロキサン-ポリオキシアルキレンブロックコポリマーを包含するポリシロキサン界面活性剤において、 =SiOSi= 結合の二価の酸素によって、あるいは =SiC= または =SiOC= 結合を通してポリオキシアルキレンブロックによって、飽和されていない原子価は、少なくとも1個の炭素原子、好ま

しくは1~18個の炭素原子を有する1価の炭化水素基によって飽和されている。こうして、界面活性剤はいかなる物質の形状によっても限定されず、そして線状、分枝鎖状、環状などであることができる。

とくに好ましい界面活性剤は、次の式によって表わされる化合物である：



方法

本発明の方法の1つの実施態様において、強化添加剤は、有機溶媒を使用して、ポリマーとの配合前に充填剤上に直接適用することができる。これは、種々の強化添加剤のうちで、物理的特性、例えば、融点、沸点、粘度などによって引き起こされる、可能なもっともらしい効果を回避するために実施する。それにもかかわらず、実際の実施において、強化添加剤を混和する他の手段は、製造およびコストの観点の両者から、しばしば好ましい。例えば、強化添加剤は、充填剤-ポリマーの混合物に、配合の時、すなわち、一体的配合の時間に直接混和することができる。それらは強化添加剤を水中に乳化または分散させ、次いで前処理として充填剤に適用することによって、あるいは強化添加剤の性質に依存して、この分野において確立された他の手順によって混和することができる。

強化添加剤が界面活性剤の混合物であるとき、1

つの特に有用な方法は充填剤を吸着性界面剤で予備処理し、そして可溶性界面剤をポリマー中に混和することである。これにより、引続く配合の間に最も好適な条件下に相乗的相互作用を起こすことができる。界面剤は、混合物の一方の界面剤を溶媒中よりむしろ他の界面剤中に溶解、乳化または分散させることによって混和することができる。

機構

ここに開示する不相溶性熱可塑性物質の充填剤添加混合物の配合物において、価値ある性質のプロフィルを達成するときの相溶化系の劇的な効果は、各ポリマーからの分子が充填剤表面上に強化添加剤によって同時にグラフト化し、これによってポリマーの相分離を防止するために起こると信じられる。また、強化添加剤は充填剤表面に強く吸着するので、これらのグラフト化および架橋の反応は充填剤表面に密接したポリマー層中に集中する。これは精確にはマイクロ領域であり、ここで

応力の集中は最高でありかつ、それゆえ、機械的性質は最も効果的である。同時に、ポリマーの塊の中へのそれ以上の強化添加剤の濃縮は充填剤／樹脂の境界におけるよりも非常に低いので、製造される組成物の溶融物のレオロジーまたは流れ性質は比較的損なわれず、これは充填剤添加コンパウンドのすぐれた加工性（押し出し性および成形性）の維持において大きい利点である。

上の仮定は、この開示中に記載する化学的および物理学的現象を説明する努力において提供される。しかしながら、本発明者らはここに表わされるこの機構および他の機構によって拘束されたくなく、そしてこの説明は本発明の範囲を他の方法で規定される以外限定することを意図しない。

本発明の明確な範囲は特許請求の範囲に記載されているが、次の特定の実施例は本発明のある面を例示し、さらに詳しくは、それを評価する方法を指摘する。しかしながら、実施例は例示のみを目的とし、本発明を特許請求の範囲に記載される

分であるが、濃縮した充填剤とペーストを生成する量よりは少ない量である。次いで、この溶液を充填剤に添加し、機械的に配合し、そして一夜空気を乾燥する。対照の場合において、添加を使用しないで、等量の溶媒を使用した。

予備処理した充填剤を炭化水素ポリマーと15.2cm×30.5cm(6インチ×12インチ)の2本ロールミルで180℃において、予備処理した充填剤を溶融ポリマーに増分的に添加することによって、配合した。配合は完全な配合手順を用いて続けた。次いで、処理し、充填剤添加したポリマーのシートを切断し、そしてシリンダー状棒、すなわち、「ピグ(pig)」に圧延し、次いですべての充填剤が添加された後、合計10分配合時間の間配合ミルの約10回端から(end-wise)通過させた。次いで、生成物の組成物をミルでシートにし、室温に放冷し、そして造粒装置で造粒した。

造粒した生成物の組成物を215℃の温度で3

以外限定するものと解釈すべきではない。特記しないかぎり、すべての部および百分率は重量による。

実施例

次の実施例は、不相溶性熱可塑性炭化水素ポリマーの低物充填配合物の性質を改良するとき、本発明において使用する強化添加剤の効果を例示する。詳しくは、強化添加剤を含まない充填剤添加配合物に比較して、劇的にすぐれた性質のプロフィルを有する充填剤添加熱可塑性物質の配合が可能であることを、実験のデータは示している。

実験の手順

特に示さないかぎり、不相溶性炭化水素ポリマー組成物の処理し、充填剤添加した配合物を作る手順は次の通りであった：

まず、強化添加剤を溶媒、例えば、アセトンの中に溶解することによって充填剤を予備処理し、ここで溶媒の量は強化添加剤を溶解するために十

8cm³の容量の30トンの往復スクリュウ型射出成形機で射出成形し、この成形機は引張性質を試験するための寸法5.08cm×1.27cm×0.32cm(2インチ×1/2インチ×1/8インチ)のASTMドックボーン(dog bone)試験棒および寸法12.7cm×1.27cm×0.32cm(5インチ×1/2インチ×1/8インチ)の長方形の棒を提供する型を有した。次の試験を使用した：

試験した性質

ASM試験表示

引張強さ(TS)	D638-76
引張弾性率(TM)	
降伏点伸び(EY)	
破断点伸び(EB)	
曲げ強さ(FS)	D790-71
曲げ弾性率(FM)	

アイゾッド衝撃強さ D258-73

ATH I I

アルミニウム三水和物、アル
コア (Alcoa) により H
ydral TM710b と
して販売されている。

加熱焼き温度 D648-72

EDMS

エトキシ化ポリ (ジメチル
シロキサン)

引張試験および曲げ試験の間、0.51cm
(0.2インチ) / 分のクロスヘッド速度を利
用した。押出したパイプおよび導管は、電気の導
管のためのアンダーライターズ実験室標準 (Un
derwriters Laboratories Standards for Electr
ical Conduit) (UL651) に
従って試験した。

実施例において使用した化学的表示は、次の通
りである：

表示

説明

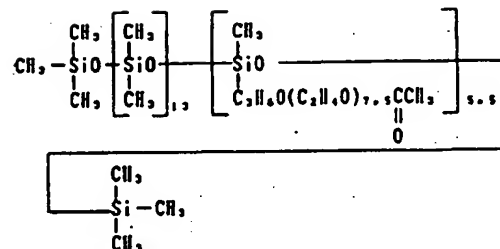
ATH I アルミニウム三水和物、レイ
ノルズ (Rehnoolds)
により RH-730 として販
売されている。

GMP3M γ-メタクリルオキシプロピ
ルトリメトキシシラン
HDPE I I 高密度ポリエチレン、ユニオ
ン・カーバイド (Union
Carbide) により D
GW-819 として販売され
ている。

HDPE I I I 高密度ポリエチレン、フィ
リップス (Phillips)
により HMN5502 と
して販売されている。

LLDPE 線状低密度ポリエチレン、ユ
ニオン・カーバイド (Uni
on Carbide) によ
り Tufillin 6078
(0.918 密度 / 2.0M
I) として販売されてい
る。

MGH I マグネシウム水和物、キョウ



MGH I I

ワ・ケミカル (Kyowa
Chemical)、日本、
から Kisuma 5 として
販売されている。

PP I I

ポリプロピレンホモポリ
マー、ハーキュルス / ハイモ
ント (Hercules / H
imont) により Prof
ax TM 6601 として
販売されている。

PP I I I

ポリプロピレンホモポリ
マー、ハーキュルス / ハイモ
ント (Hercules / H
imont) により Prof

ax TM 7801として販売されている。

PP IV ポリプロピレンホモポリマー、ハーキュルス/ハイモント (Hercules/Himont) により Profax TM 6801として販売されている。

実施例 I

この実施例が示すように、TTAを強化促進剤として使用し、そして不相溶性ポリマーが高密度ポリエチレン (HDPE) およびアルミニウム三水和物 (ATH) を充填したポリプロピレン (PP) であるとき、得られる組成物 (試料 I) は、HDPEと強化促進剤を含まないPPとの充填剤添加配合物と比較したとき、大きく改良された性質を有する。

曲げ弾性率, ksi	365	356
I		
ノッチ付きアイ	2.8	1.8
ゾッド、フィート・ポンド/インチ		
チ	63	67
加熱処理温度, °C	>100	サイ 1 サイクル後
曲げ抵抗 (180°の曲げ)	クル後破壊せず	破壊

成形された製品についての最も望ましい性質のプロファイルは、すぐれた剛性と高い強さおよび剛性との組み合わせである。表 I B のデータが示すように、強化促進剤 TTA はノッチ付きアイゾッド衝撃強さを 50% 以上増加すると同時に、強さを改良しかつモジュラス (剛性) を維持する。TTA の曲げ破壊抵抗性についての効果は劇的であり、そして試料 I が示す曲げ疲労に対する抵抗は高度に充填剤添加したポリオレフィン配合

表 I A

(グラム)

	試料 I	対照 I
HDPE II	150	150
PP II	150	150
ATH I (充填剤)	300	300
Ionox 330	0.75	0.75
TTA	6	-

次いで、射出成形した試料を試験して、次の結果が得られた:

表 I B

	試料 I	対照 I
引張強さ, psi	3,630	3,130
引張弾性率, ksi	254	276
I		
曲げ強さ, psi	5,940	5,260

物について顕著である。このような劇的に改良された性質をもつ配合物の生成は、ポリマーが相溶化されたことを立証する。

実施例 II

この実施例は、強化促進剤 TTA が ATH 充填剤 HDPE/PP 配合物の湿気抵抗性を改良することを立証する。

実施例 I からの射出成形した試料を、沸騰水中に 24 時間浸漬し、急速に乾燥し、そして物理的性質について試験し、次の結果を得た:

表 I I

	試料 I	
	乾燥	湿潤
引張強さ, psi	3,630	3,030
引張弾性率, ksi	254	190
ノッチ付きアイゾッド、フィート・ポンド/インチ	2.8	3.5

表 I I (続き)

対照 I

	乾燥	湿潤
引張強さ, psi	3,130	2,550
引張弾性率, ksi	276	161
ノッチ付きアイゾット、フィート・ポンド / インチ	1.8	6.5

表 I I のデータが示すように、対照の試料は、水への暴露後、衝撃強さの大きい増加を獲得する。これ自体は有益であるが、それは強さおよび剛性の有意の犠牲を払って獲得され、それは水への暴露によって界面において剥離を生じていることを示す。対照的に、TTA処理S I T A組成物（試料 I）は、乾燥および湿潤の性質の間の、より小さい変化を示し、TTAがATH充填配合物を湿気に対してより抵抗性とすることを明らかにする。

実施例 I I I

この実施例は、((TTA+GMP3M)+E

DMS)、1:1:0.75の重量比で配合した界面剤の混合物、および界面活性剤じゃ。高度にATHを充填したHDPE/PP組成物の延性および耐衝撃性を顯著に改良すると同時に、HDPE/PP比の広い範囲にわたって強さおよび剛性を維持または増加することを示す。

次の配合物を実施例 I に記載するようにして調製したが、ただし充填剤の重量に基づいて1重量%の相乗混合物を使用した。界面剤を含まない平行の系列の対照を同一の方法で調製した。

表 I I I A

(グラム)

	S3-0	C3-0	S3-1	C3-1	S3-2	C3-2	S3-3	C3-3
PP IV	300	300	225	225	150	150	75	75
HDPE II	-	-	75	75	150	150	225	225
ATH II	300	300	300	300	300	300	300	300
TTA/GMP3	3	-	3	-	3	-	3	-
M/EDMS								

射出成形した試験標本を試験し、次の結果を得た：

表 I I I B

	S3-0	C3-0	S3-1	C3-1	S3-2	C3-2	S3-3	C3-3
TS, psi	3,600	2,900	3,300	3,300	3,200	2,900	4,200	2,400
TM, ksi	341	318	310	306	288	269	281	234
EB, %	2.5	1.6	7.0	1.5	28	2.3	19	9.8
FS, psi	7,600	6,500	7,200	6,300	7,400	6,100	7,300	6,000
FM, ksi	535	519	521	486	497	439	473	403
ノッチ付きアイ	0.5	0.2	1.1	0.3	1.9	0.5	3.1	1.5
ゾッド								
曲げ抵抗率	5	1	10	1	10	1	8	1

※) 等級：1 非常に劣る～10 非常に優れる。

界面剤と界面活性剤との混合物を使用して調製したPP/HDPE混合物(S3-1～S3-4)の性質のプロファイルは、S3-0(PP単独)のそれおよびHDPE/PP C3-1～C3-2およびC3-0(PP単独)のすべて対照配合物のそれらより非常にすぐれている。

これらのデータが劇的に明らかにするように、相溶化系は、熱可塑性物質の混合物に適用すると、ポリマー混合物の相溶性の欠乏を克服することができ、そしてそうでなければ脆くかつ弱い材料(C3-0)をある範囲の高度に有用な延性の強靱なかつ強い新規な材料に転化することができる。

実施例 IV

この実施例は、(TTA/GMP3M/EDMS)実施例IIIに記載する界面剤の混合物および界面活性剤のHDPEおよびLLDPEのATH充填混合物への効果を示す。

次の混合物の18kg(40ポンド)を、サイ

ズIの実験室用パンプリー内で配合した：

表 IV A

(重量%)

	試料4	対照4
HDPE III	30	30
LLDPE	15	15
ATH II	54	54
TTA/GMP3M/EDMS	1	-

パンプリーに2段階で供給した：まず、樹脂の半分および充填剤を添加し、次いで強化促進剤を添加し、次に樹脂の他の半分および充填剤を添加した：この手順は、液体である、強化促進剤の損失の防止を促進する。パンプリーを「ニュートラル(neutral)」で、すなわち、冷却または加熱を適用しないで、作動させた。混合は、70psiの加圧下に、中ないし高のローター速度で実施した。コンパウンドが溶解した後、混合をさらに15分間続けた。次いで、冷却水をロー

ターに適用して排出を促進し、次にコンパウンドを41cm×61cm(16インチ×24インチ)の2本ロールのミルでシートにした。冷却後、シートを造粒し、そして次の条件下にアルバーグ(Arburg)221-55-250型1.19オンスの機械で射出成形した:

バレル: 204-210℃(400-410°F)

ノズル: 210℃(410°F)

型本 93℃(200°F)

射出圧力: 850 psi(11インチのASTM引張棒について)

サイクル時間、秒: 15 sec. 射出

6 sec. 保持

45 sec. 冷却

次いで、試料を試験し、次の結果を得た:

表IV B

	試料4	対照4
引張強さ, psi	4,150	2,050

ルの40パイプの押出し試験の間に使用した。次の押出し装置を使用した:

バレル直径: 5.72cm(2.25インチ)

スクリュール/D比: 24:1

スクリュウの形状: 本

供給区画: 6直径、深さ1.22cm(0.48インチ)

バレル区画: 本本10.1直径、1.22-0.10cm(0.48-0.04インチ)(S)
0.38-0.76cm(0.15-0.30インチ)(M)

遷移区画: 本本1.4直径、0.10-0.064cm(0.40-0.025インチ)(S)
0.076-0.48cm(0.030-0.190インチ)(M)

破断点伸び, %	19	3.6
曲げ弾性率, ks	249	N/A
I		
ノッチ付きアイ	>25	8.7
ゾッド、フィート		
・ポンド/インチ		

表IV Bのデータが示すように、界面剤のこの混合物プラス界面活性剤は、すぐれた機械的性質を有するHDPE/LLDPE配合物を製造する上で非常に有効である。延性、衝撃強さおよび引張強さにおける100%より大きい同時の改良は劇的である。

実施例V

この実施例は、実施例IVにおいて使用した界面剤の混合物および界面活性剤によって提供される加工性の改良を例示する。表IV Aにおいて「試料4」および「対照4」と表示する配合物は、5.1cm(2インチ)の直径のスケジュー

計量区画: 6.5直径、0.48cm(0.190インチ)

※ マイレファー(Maillefer)型混合スクリュウの設計

本本 二重フライト区画、S=固体流路、M=熔融物流路

押出機の作動条件は次の通りであった:

ゾーン1(供給): 199℃(390°F)

ゾーン2: 191℃(375°F)

ゾーン3: 149℃(300°F)

ゾーン(前): 138℃(280°F)

ダイ温度: 160℃(320°F)

熔融物温度: 190℃(374°F)

ヘッド圧力: 3140 psi

スクリュールRPM: 40

処理速度: 68kg(150ポンド)/時間

試料4の配合物は非常によく走行し、そして傷のない平滑な壁をもつパイプを生じた。界面剤を

含まない対照4の配合物は、満足すべきパイプに押出すことはできなかった。

試料4と表示する組成物から作った押出パイプを、UL 651に下がって試験し、次の結果が得られた：

燃焼性： 自己消火性

破砕抵抗： 156 kg (345 ポンド) 30%の撓み

衝撃抵抗： 2.8 kg・m (20 フィート・ポンド)

理解できるように、このパイプは強くかつ難燃性である。

実施例VI

実施例IIIの界面剤の混合物を使用して、次の処方に従って調製したHDPE/PPのATH充填組成物から5.1 cm (2インチ) のパイプを製造した：

表VI A
(重量%)

6 m・kg (120 フィート・ポンド) の衝撃抵抗を示した。相乗配合物を含まない対照6の組成物は、満足すべきパイプの押出すことはできなかった。

実施例VII

この実施例は、実施例VIにおいて使用した相乗配合物のマグネシウム水和物充填HDPE/LDPE配合物への効果を明らかにする。次の処方を、実施例IVにおけるように、配合し、射出成形し、そして試験した：

表VII A

	試料7	対照7
HDPE III	30	30
LLFPE I	15	15
MGH I	54	54
TTA/GMP3	1	--
M/EDMS		

試験の結果を下表VII Bに示す：

	試料6	対照6
HDPE II	20	20
PP III	25	25
ATH II	54	54
TTA/GMP3	1	--
M/EDMS		

コンパウンドを、実施例Vに記載するのと同じ装置でかつ同一の手順によって押出したが、ただし作動温度を変更し、この場合において温度は次の通りであった：

表VI B

バレル温度：

ゾーン1 (供給)：218℃ (425°F)

ゾーン2：204℃ (400°F)

ゾーン3：196℃ (385°F)

ゾーン4 (前)：191℃ (375°F)

ダイ温度：177℃ (350°F)

試料6の配合物を平滑な壁のパイプに転化し、そしてUL 651に従って試験すると、16.

表VII B

	試料7	対照7
引張強さ, psi	5,040	4,120
破断点伸び, %	29	17

実施例VIII

この実施例は、2:1の重量比で混合した界面剤の混合物、TTAおよびTAHTが、HDPE/PP比の広い範囲にわたって、延性および衝撃強さを著しく増加させると同時に、水和粘土充填HDPE/PP配合物の強さおよび剛性を維持または増加することを示す。

次の処方物を実施例Iに記載するように調製したが、ただし水和粘土を充填剤として使用し、そして充填剤について2重量%の界面剤の上の混合物を使用した。強化添加剤を含まない平行の系列の対照を同一の方法で調製した。

表VIII A

(グラム)

	S8-0	C8-0	S8-1	C8-1	S8-2	C8-2	S8-3	C8-3
PP IV	300	300	225	225	150	150	75	75
HDPE II	-	-	75	75	150	150	225	225
粘土 I	300	300	300	300	300	300	300	300
TTA/TAHT	6	-	6	-	6	-	6	-

射出成形した試験標本を試験し、次の結果を得た：

表VIII B

	S8-0	C8-0	S8-1	C8-1	S8-2	C8-2	S8-3	C8-3
TS. psi	4,820	3,120	4,530	3,340	5,130	3,360	5,860	3,260
TM. ksi	390	272	335	269	290	260	298	235
EB. %	4.7	3.2	7.8	3.0	12.5	4.7	18.5	6.4
FS. psi	9,060	5,760	8,160	6,460	7,250	5,910	7,020	5,850
FM. ksi	520	380	420	400	350	350	350	330
ノッチ付きアイ	0.6	0.2	1.5	0.4	2.3	0.7	3.9	0.4
ゾッド								
曲げ抵抗*	2	1	5	1	8	1	8	1

*）等級：1 非常に劣る～10 非常に優れる。

相溶化系を含有するPP/HDPE配合物(S8-1~S8-3)の性質のプロファイルは、強化添加剤を含まない、すべての対照配合物(C8-1~C8-3)のそれらより、非常に優れていることが理解される。とくに曲げ抵抗、衝撃強さ(ノッチ付きアイゾッド)および延性(EB)の大きい増加に注意すべきであり、それらは強化添加剤の不存在下では非常に劣ったままである。また、強さ(TS、FS)および剛性(TM、FM)において有意の改良が達成されることに注意すべきである。粘性、延性、強さおよび剛性の同時の改良は、粒状のプラスチック複合体の配合において、稀な商業的に非常に価値ある結果である。

これらのデータが劇的に示すように、熱可塑性物質の配合物に適用した相溶化系は、ポリマー配合物の相溶性の欠乏を克服することによって、対照(C8-1)におけるような本来脆い材料を、試料(S8-1~3)において、ある範囲の非常

に有用な延性の、強靱なかつ強い新規な材料に転化することができる。対照的に、強化添加剤を含まないポリマーの充炭剤添加配合物は、粘性、強さおよび剛性を含む多くの性質を欠乏したままである(C8-1~C8-3)。

実施例IX

この実施例は、(1:1:0.75)の重量比で使用した(TTA+GMP3M+EDPMS)界面剤の混合物プラス界面活性剤は、PPとLLDPEとのATH充炭配合物の延性および衝撃強さを著しく増加すると同時に強さおよび剛性の両者を増加することを示す。

次の配合物を実施例Iにおけるように調製したが、ただしPP/LLDPE配合物をPP/HDPEの配合物の代わりに使用し、そして前述の強化添加剤をATHについて2重量%の濃度で使用した。強化添加剤を含まない平行の系列の対照を同一の方法で調製した。

表IX A

(グラム)

	S9-0	C9-0	S9-1	C9-1	S9-2	C9-2	S9-3	C9-3
PP IV	300	300	225	225	150	150	75	75
LLDPE	-	-	75	75	150	150	225	225
ATH	300	300	300	300	300	300	300	300
TTA/A-17	6	-	6	-	6	-	6	-
4/EDMS								

射出成形した試験標本を試験し、次の結果を得た：

表IX B

	S 9-0	C 9-0	S 9-1	C 9-1	S 9-2	C 9-2	S 9-3	C 9-3
TS, psi	4,330	2,450	3,590	2,700	3,700	2,450	2,310	2,570
TM, ksi	323	248	251	219	179	176	120	110
EB, %	12.7	2.9	72	2.8	76	6.2	112	22.5
FS, psi	8,110	5,410	6,610	5,200	5,320	4,780	3,330	3,330
FM, ksi	490	280	310	290	250	260	150	150
ノッチ付きアイ ゾッド	1.0	0.5	3.5	1.7	8.9	5.4	>10	8.4
曲げ抵抗本	5	1	10	1	10	2	10	2

*) 等級：1 非常に劣る～10 非常に優れる。

PP/LLDPE 配合物 S 9-1～S 9-3 の性質のプロファイルは、対照配合物 C 9-1～C 9-3 および C 9-0、すなわち、強化添加剤を含まない ATH 充填 PP より非常に優れている。とくに、強化添加剤の使用から得られる曲げ抵抗、衝撃強さ（ノッチ付きアイゾッド）および延性（EB）の大きい増加に注意すべきである。また、強さ（TS、FS）および剛性（TM、FM）において有意の改良が達成されることに注意すべきである。これは剛性、延性、強さおよび剛性の同時の改良は、粒状のプラスチック複合体の配合において、種な商業的に非常に価値ある結果である。

相溶化系を含有する PP/LLDPE 配合物の射出成形した S-系列の試料の表面は平滑であいかつ均一であったが、これに対して対応する対照の C-系列の試料はひどくまだらであった。さらに、下で配合すると、S-系列の試料は非常にわずかの応力白化を示し、そして試料をもとの形状

に曲げ戻したとき、そのわずかな量でさえが回復した。これと対照的に、C-系列の配合物のすべては、曲げたとき過剰な応力白化を示し、それは不可逆的に保持された。これらの効果は、相溶化系（強化添加剤処理した気物充填剤）の相溶化作用の劇的な視的発現である。

この実施例が再び例示するように、強化添加剤は、ポリマー配合物の固有の相溶性の欠乏を克服することによって、本来弱くかつ脆い材料（C 9-0）を、ある範囲の高度に有用な延性の、強固なかつ強い新規な材料（S 9-1～3）に転化することができる。

実施例 X

この実施例は、それら自体強化促進剤ではない、2種類の前駆体から強化促進剤を充填剤の表面上でその場で合成することを例示する。炭酸カルシウムを、米国特許第 4,385,136 号、再発行 31,922 号、実施例 12 に従い、まず TETA で処理し、次いで MAH で処理し、TE

TA体MAHの重量比は3:2である。処理した充填剤を使用して、プロピレンホモポリマーとゴム状エチレン/プロピレンコポリマー、EPDM、との配合物を相溶化した。EPDEMは時々プロピレンホモポリマーの自然の脆さを軽減するために商業的に使用されていてさえ、これは他の機械的性質を犠牲にして達成される。この実施例のデータが示すように、— 同一レベルの靱性について — 強化促進剤処理した充填剤を使用することによって、より優れた機械的性質および熱的性質が達成される。

次の配合物を実施例Iにおけるように調製したが、ただしPP/EPDM配合物をPP/HDP Eの配合物の代わりに使用し、そして使用した充填剤は充填剤について2重量%の濃度で前述のように処理した炭酸カルシウムであった。充填剤を強化促進剤で処理しない平行の系列の対照を同一の方法で調製した。

表X A

(グラム)

	S 10-0	C 10-0	S 8-1	C 10-1	S 10-2	C 10-2
PP IV	300	300	225	225	150	150
EPDM	-	-	75	75	150	150
CaCO ₃	300	300	300	300	300	300
TETA/MAH (3:2)	6	-	6	-	6	-

射出成形した試験標本を試験し、次の結果を得た：

表X B

	S 10-0	C 10-0	S 10-1	C 10-1	S 10-2	C 10-2
TS, psi	3,210	1,910	2,950	2,340	1,890	1,000
TM, ksi	311	N/A	251	219	179	176
EB, %	2.5	7.0	70	24	94	111
FS, psi	8,110	5,410	6,610	5,200	5,320	4,710
FM, ksi	490	280	310	290	250	260
ノッチ付きアイゾッド	1.3	0.3	5.1	2.5	10.7	8.7
曲げ抵抗本	5	1	10	8	10	10

本) 等級：1 非常に劣る～10 非常に優れる。

PP/EPDM配合物S9-1およびS9-2の性質のプロファイルは、S9-0（直線状PP）のそれらおよび対照配合物C9-1、C9-2およびC9-0のそれらより非常に優れている。とくに、曲げ抵抗、衝撃強さ（ノッチ付きアイゾッド）および延性（EB）の増加は他の機械的性質、例えば、強さ（TS、FS）および剛性（TM、FM）のよりわずかの犠牲において達成されることに注意すべきである。これらの結果の実験の意味は、— 強化添加剤を使用することによって — コンパウンドを等しい剛性または延性の基準で配合したとき、エラストマーポリマー成分、ここでEPDM、のより低い濃度において、それゆえ機械的性質の犠牲をなお低くして、充填剤添加ポリプロピレンホモポリマーの剛性および延性の非常に望ましい改良を達成することが可能であるということである。

手動的に試験するとき、S10-1およびS10-2の試料は、対応する対照試料よりも非常に

すぐれたスナップバック（回復）を示し、再び強化添加剤処理した充填剤の相溶化作用を視的に証明した。

実施例XI

この実施例は、強化添加剤MTAでタルクを処理すると、タルク充填HDPE/PP配合物の機械的性質、とくに剛性が有意に改良されることを示す。タルクは固有にすぐれた潤滑および非極性樹脂中の分散性をもつ、天然の疎水性充填剤であるので、これは商業的に意味がある。表面処理によってポリオレフィン中のタルクの性能を改良する先行の試みは、大抵不成功に終わっている。

次の配合物を実施例Iにおけるように調製したが、ただしタルクを充填剤として使用し、そしてMTAを充填剤について2重量%の濃度で強化添加剤として使用した。強化添加剤を含まない平行の系列の対照を同一の方法で調製した。

表XI A

(グラム)

	S11-0	C11-0	S11-1	C11-1	S11-2	C11-2	S11-3	C11-3
PP IV	300	300	225	225	150	150	75	75
LLDPE	-	-	75	75	150	150	225	225
タルク	300	300	300	300	300	300	300	300
MTA	6	-	6	-	6	-	6	-

射出成形した試験標本を試験し、次の結果を得た：

表XI B

	S11-0	C11-0	S11-1	C11-1	S11-2	C11-2	S11-3	C11-3
TS, psi	4,770	4,040	4,560	3,920	4,300	3,620	3,870	2,660
TM, ksi	392	365	341	322	317	287	287	258
EB, %	4.3	2.5	5.8	3.4	8.5	9.1	9.1	8.6
FS, psi	8,450	7,220	7,530	6,950	7,020	6,350	6,350	5,950
HDT, °C.								
264psi	92	88	80	77	75	68	70	70
ノッチ付きアイ	0.5	0.3	0.9	0.5	1.6	1.3	2.5	1.9
ゾッド								

タルクはよく分散しかつ、加熱撹み温度(HDT)によって測定して、高温におけるクリープに対する抵抗および剛性を上昇する上で非常に効率的であるので、タルクはポリプロピレンホモポリマー中に普通に使用されている鉱物充填剤である。不都合なことには、粘性(アイゾッド)および延性(EB)は多くの用途について許容されえない。したがって、0.5~0.9の脆い範囲から、すぐれた粘性、例えば、1.0~2.0の範囲にアイゾッドを増加することは、ことに、ここで強化促進剤処理タルクについてHDPE/PP配合物において示したように、強さ、粘性および高い温度のクリープを最小に犠牲にして、それを達成できるとき、多くの用途において非常に重要である。それゆえ、強化促進剤処理したタルクの相溶化作用は本発明の実用性の他の例である。

特許出願人 ユニオン・カーバイド・コーポ

レーション

代理人 弁理士 小田島 平 吉

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.